

X線屈折コントラスト法による輪島塗の観察

岡本 博之, 水野 薫*

要 旨

X線位相イメージング法の一つであるX線屈折コントラスト法(X-ray diffraction-enhanced imaging method)は、軽元素からなる物質を観察するための強力なツールである。この方法にはいくつかのタイプがあり、それぞれの特徴を生かして利用されており、特に医学と材料科学の分野で有用な観察法として飛躍的な進歩をとげている。我々は今回、この手法を漆器の観察に用いた。特に、漆層を観察するために、非対称反射アナライザーを用いたX線屈折コントラスト法を使用した。屈折像の観察は高エネルギー加速器研究機構の精密X線光学実験ステーション(KEK-PF BL-14B)で行った。エネルギー 30keVの単色X線を試料の切断面に垂直に照射した。試料を透過したX線は回折面が(440)で非対称角 10° の非対称反射アナライザーにより回折させ、屈折像を検出、拡大した。その屈折像をCCDカメラに取り込み、観察を行った。対象試料には、石川県輪島市で制作されている漆器である輪島塗を用いた。輪島塗の表面には漆が幾層にも塗り重ねられており、輪島塗の代表的な特徴として知られている。この輪島塗の漆層の経年変化を調べるため、制作年代の異なる3つの試料について、漆層断面を観察できるような形態に約1mm厚の薄片を切り出した。X線屈折コントラスト法により観察を行ったところ、異なる漆層が観察でき、制作工程と対応することが分かった。また、各制作年代の漆器から得られた像を比較したところ、50年前の試料で、漆層剥離の原因と思われる欠陥の像が観察できた。以上のことから、非対称反射アナライザーを用いたX線屈折コントラスト法による拡大屈折像の利用は、漆器などの薄い表面層の分析を行う方法として、今後有用なツールになると考えられる。

KEY WORDS

X-ray DEI method, asymmetric reflection, Japan ware, synchrotron radiation, wajima-nuri

はじめに

X線はWilhelm Conrad Röntgenによって1895年に発見されてから後、線源や検出器、撮影技術の技術革新に伴い、様々な分野で広く利用されている。さらに近年、これまで用いられてきたX線の減弱差、すなわち「X線波」の振幅の変化を観察する方法とは別に、屈折率の異なる物質を透過する際に生じる位相変化を捉える方法が注目され始めている¹⁻³⁾。そして、その研究成果の一部は医療を中心とした分野で応用され始めている⁴⁻⁶⁾。このようなX線の位相変化を利用して画像を得る方法はいくつか提案されているが、その中でも頻繁に用いられているのが屈折現象を利用する方法である⁷⁾。しかし、X線に

対する物質の屈折率は1に非常に近いいため、屈折角は高々数 μ rad程度であり、通常の撮影方法では屈折像を観察することはできない。そこで、わずかなX線の屈折の大きさを強度の変化に変換して画像化することができる屈折コントラスト法が考案された⁸⁾。そしてこの手法は、軽元素の分布も定量評価できることから、医療以外でも水素吸蔵合金などの材料科学の分野で注目されている⁹⁻¹⁰⁾。しかしながら、この手法は大きな可能性を持っているにもかかわらず、光源として放射光を利用することもあり、未だ産業界に普及しているとは言いがたい。そこで、今回我々はこの手法の新たな産業利用の方法を開発する目的で、伝統的な漆器の評価の可能性を検討し

金沢大学医薬保健研究域保健学系

* 島根大学総合理工学部物質科学科

た。

漆器に塗られている漆自体は塗料として、あるいは接着剤として古くから使用されていたことが様々な遺跡の調査から分かっており、日本国では縄文時代、あるいはそれ以前から使用されていたという報告も有る¹¹⁾。また、中世ヨーロッパでは、日本の漆器に対する憧れから、模造品が多数作られそれらが「Japan」と呼ばれるほどであったという¹²⁾。そして現代においても、輪島塗をはじめとする伝統漆器は、高級食器、家具として重用され続けている。このような事実からも、我が国は、古くから一貫して漆文化を持ち続けていた国であるといえる。

漆器は単純には、木地に漆を塗布した器として理解されている。しかし、その制作過程は複雑であり、多くの工程から成り立っている。さらに、この工程は産地ごとに異なっており、その工程が分かれば、ほぼ産地を特定できるといっても良いであろう^{13・14)}。また、最近ではプラスチック製品に合成塗料を塗布した疑似的漆器が用いられ、アジアを中心とする地域から安価な製品が輸入されたりして、国内の産業に影響を与えている。疑似的漆器と古典的な漆器との区別は比較的簡単であるが、産地間の区別はこの分野に精通した者でも簡単ではないであろう。また、同一産地の制作年代の違いや、作品の良し悪し等の評価はさらに困難であると考えられる。そして、このような伝統産業には付き物のことであるが、産地間の違いや、作品の質を定量的に評価する方法は一般化されているとはいいがたい。少ない例を挙げれば、蛍光X線分析法を用いた陶磁器の産地特定や、仏像のCT撮影などが定量評価方法として存在する^{15・16)}。

そこで我々は今回、日本を代表する漆器で、石川県の伝統的な産業でもある輪島塗について、制作年代の違いによる漆層の変化を定量評価する方法の開発を試みた。漆器表面の漆層は薄く、保存状態によっては、年月とともに剥落するという問題が指摘されている。この現象の詳細な原因は分かっておらず、製品の質の均一化に影響を与えている。我々はこの原因を探るため、屈折コントラスト法により漆層を観察し、その経年変化をとらえることを試みた。仮に、この方法で漆層の詳細な観察が可能になれば、剥離の原因がどの工程に有るのかを推定することが可能となると思われる。

方 法

漆は紫外線や極度の乾燥状態に弱く、そのような

環境下に長期間置くと漆層がひび割れたり、さらには剥れたりする。そこで、制作年の異なる漆器を用いて漆層の経年変化の検出を試みた。本研究で用いた漆器の外形を図1に示す。これらはそれぞれ、(a)が1958年、(b)が1990年、(c)が2007年に制作された輪島塗である。(a)、(b)は椀、(c)は盆である。これらの漆器について、図1(a)、(b)の椀については、一般に「高台」と呼ばれる部分から、図1(c)の盆については「縁」と呼ばれる部分から薄片を切り出した。この部分には、漆器を補強するため「布着せ」と呼ばれる技法が施されており、器の中でも特徴的な部分である。切り出した薄片は、漆層を観察するために、層と垂直方向に平面ができるよう加工した後、厚さが1mmになるまで研磨紙で研磨を行った。図2に、そのようにして得た薄片の写真を示す。いずれも、向かって左側が器の内側、右側が外側である。これらの薄片を試料として、漆層と平行にX線

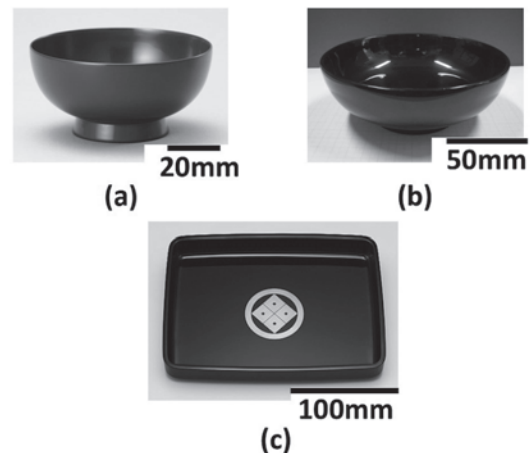


図1. 本研究で用いた輪島塗の外形写真
(a)は1958年、(b)は1990年、(c)は2007年に製造された。
(a)、(b)は椀、(c)は盆である。

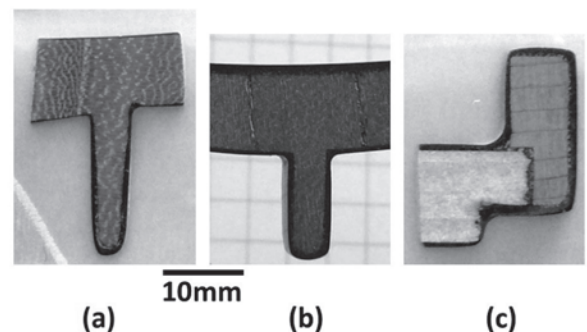


図2. 輪島塗の薄片試料
(a)、(b)は椀の高台部分、(c)は盆の縁の部分である。
いずれも、向かって左側が器の内側、右側が外側である。

を照射し、屈折コントラスト法により観察を行った。

屈折コントラスト法の実験は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 (KEK-PF) の精密X線光学実験ステーション (BL-14B) で行った。実験装置の概略を図3に示す。まず、シンクロトロン蓄積リングから放射された白色X線を、二結晶モノクロメータで30keVに単色化した。モノクロメータにはSi結晶を使用し、ミラー指数 (333) 面による回折を利用した。その後、実験ハッチ内に入射したX線を、結晶表面と回折面 (440) のなす角が 10° のSi結晶製のコレリメータを用いて、X線の平行度を向上させつつ、ビーム幅を約9倍に拡大し、試料に照射した。次に、表面と回折面 (440) のなす角が 10° のSi結晶製アナライザーで、試料を透過したX線を非対称反射させ、約9倍に拡大するとともに、後に述べる原理により屈折角をX線の強度変化に変換した。本実験では、観察対象とする漆層が1mm程度と薄いため、微細構造を観察するためには今回使用したCCDカメラの空間分解能 (十数 μm) では不十分であり、像を拡大しなければならない。このような必要性から、非対称反射アナライザーを使用した。非対称反射アナライザーを利用すると、入射X線に対して回折X線のビーム幅を広げることができ、一方向についてだけであるが、像を拡大することが可能である。非対称反射を用いた屈折コントラスト法は、表面層の分析に有利であり、既に材料科学の分野などで応用されている⁹⁻¹⁰⁾。このとき、X線をアナライザーに入射しつつ回転した際の回折X線の強度変化を、図4に示す。この曲線はロッキングカーブと呼ばれ、屈折角の大きさを回折X線の強度変化に変換する際に利用される¹⁷⁾。図4の縦軸は回折X線の相対強度を表しており、横軸はカーブの中央からの回転角度の変化を表している。屈折コントラスト法では、回折強度がロッキングカーブのピークの半値になる角度 (図4中の黒丸) にアナライザーを調整した後、回折したX線をCCDカメラで撮影する。撮影は、ロッキングカーブの高角側と低角側の両方で行う。例えば、図4に示すように、アナライザーを低角側で回折強度が半値になるような角度に調節する。このとき、試料でX線が屈折すると、アナライザーへの入射角が変化する。仮に屈折により、アナライザーへの入射角が高角側に $\Delta\theta$ だけ変化すると、図中の矢印から分かるように、回折X線の強度は ΔI だけ大きくなる。しかし、アナライザー角度を高角側に調整すると、強度は減少する。要約すると、物質中に屈折率の異

なる部分が隣接するとX線が屈折するが、その屈折角が大きい程アナライザーにより強度変化が強調され、画像上での濃淡の差が大きく表現される。すなわち屈折コントラスト法は、屈折角を強度の変化に変換する方法である。実際には、CCDカメラで観測される回折X線には、透過した物質による減弱の影響と、アナライザーで屈折角が強度に変換された影響が含まれる。そこで減弱の影響を低減するため、アナライザーを高角側に調整した際の像と、低角側に調整した際の像の差分像を計算でもとめ、使用する。岡本によると¹⁸⁾、この手法において屈折角を画像化する際の分解能は $0.36 \times 10^{-7} \text{ rad}$ 程度であることが報告されている。つまり、今回の試料で、層の境界で屈折したX線の屈折角が、この値よりも大きければ層の違いを検出できると考えられる。

今回使用した輪島塗では、漆器の製作工程ごとに、塗布される漆に加える混合物は異なっている。混合

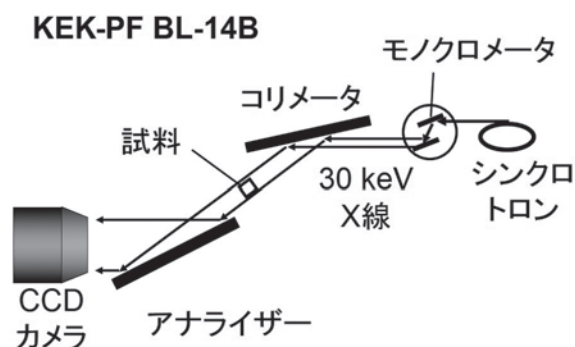


図3. 実験装置の概略
高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 (KEK-PF) 精密X線光学実験ステーション (BL-14B) における屈折コントラスト法の実験装置概略。

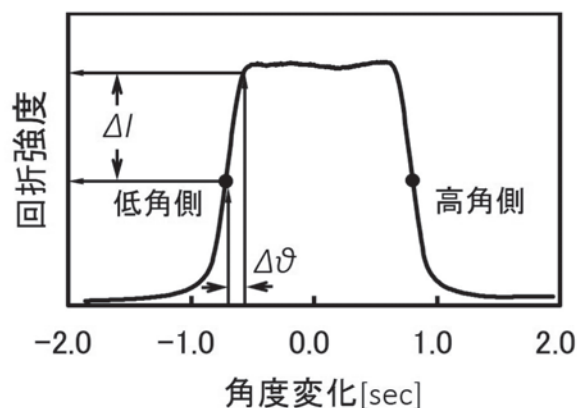


図4. アナライザーのロッキングカーブ
アナライザーを回転した際の回転角と回折X線の強度変化の関係。この曲線はロッキングカーブと呼ばれる。屈折コントラスト法では、アナライザーの角度を、予めロッキングカーブの半値、すなわち黒丸の角度に調整する。

物の詳細は後述するが、層ごとに異なる混合物により、各層の内部での屈折率の微細な分布は異なる。そのため各層に特有の屈折現象が生じ、屈折コントラスト法によって層の違いが検出できると考えられる。また、層間で混合物の種類の違いによる屈折率の差が生じているならば、層境界で明瞭な濃淡差が生じると考えられる。そこで、屈折コントラスト法を用いることにより、層の性質の違いが画像の変化として検出され、区別できると期待される。

結 果

図5に、図2(b)に示した1990年製の輪島塗から切り出した試料の屈折コントラスト像を示す。(a)はロッキングカーブの低角側、(b)は高角側で撮影した像である。(c)は(a)と(b)の差分像である。(a)と(b)の像で濃淡が反転している部分が存在しているため、屈折像であることが確認でき、漆層の屈折率分布の違いを捉えていると思われる。また、非対称反射アナライザーを使用しているため、像は水平方向に約9倍拡大されている。さらに、(c)の差分像を観察すると、漆層内部に濃淡の異なるいくつかの部分が観察できた。表面付近を詳細に観察できるよう、屈折コントラスト法で得た画像のうち、器の外側（図2の右側）の漆層付近のみを拡大した差分像を図6に示す。(a)、(b)、(c)はそれぞれ1958年、1990年、2007年製の漆器の表面付近の像である。いずれの試料においても、厚さは異なるが、濃淡の変化から5層が確認できた。図7は図6中に示した黒矢印の部分について、各像を水平方向に短冊状に切り出した像である。それぞれの試料について確認できた5層の分布を①から⑤で示す。また、試料(a)、(b)では白抜き矢印で示すように、①層と②層の境界に黒い線が観察できるが、(c)ではこのような線は観察できなかった。

考 察

漆器に使用されている生漆の主成分は、ウルシオールである。生漆にはその他に水、ゴム質、含窒素化合物などが含まれている。生漆は粘度の高い淡黄色の液体で沸点は200～210℃である。ウルシオールの構造は、側鎖に炭素数15前後の不飽和アルキル基をもつカテコール誘導体である。漆が固化する過程は、まずラッカーゼ酵素が空気中の水分から酸素を取り込み、酸化反応を起こす。この酸化によるウルシオールの重合反応によって樹脂化が進行する¹⁴⁾。漆器は、この生漆に様々な物質を混合し、何

層にも塗り重ねて作られている。

今回輪島塗を提供いただいた輪島塗作家の箱瀬淳一氏によると、一般的な輪島塗の製作工程を大まかに示すと、表1のようになる。実際には、この間にさらに細かい工程が含まれる。まず、木地を刻苧と生漆で補強した後、壊れやすい部分に布を貼り付け、炭化した木粉と生漆、米糊を混ぜたもので固め

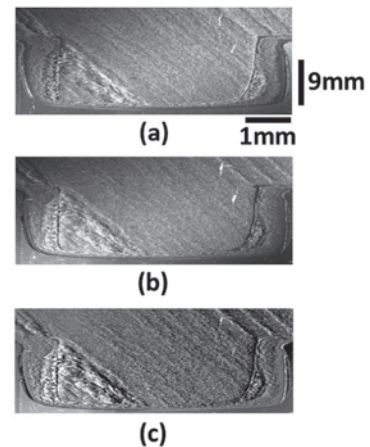


図5. 1990年製輪島塗試料の屈折コントラスト像
(a)はロッキングカーブ低角側、(b)は高角側で撮影した像である。(c)は(a)と(b)の差分像である。非対称反射アナライザーを用いているため、像は水平方向に約9倍拡大されている。

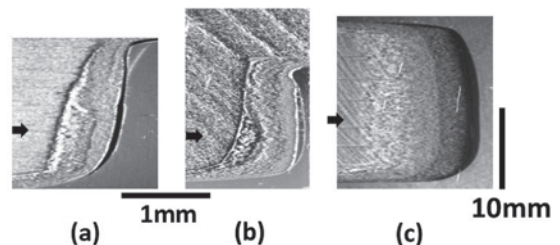


図6. 各試料における差分像
(a)、(b)、(c)はそれぞれ1958年、1990年、2007年製の漆器における屈折コントラスト像の差分像。いずれも、器の外側に相当する。

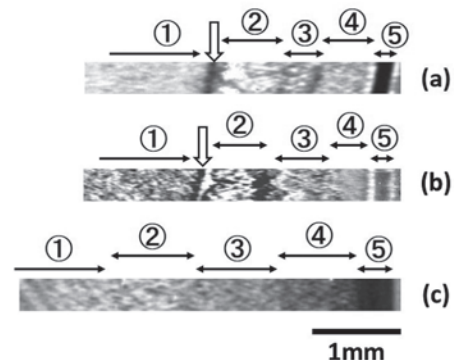


図7. 各試料における層の分布
図6中に示した黒矢印の部分について、水平方向に切り出した像。各試料中に確認できた5層の分布を①から⑤で示す。

表1 一般的な輪島塗の製作工程

木地づくり	①	木地	ろくろにより器の形をつくる
		木地固め	刻苧と生漆で木地を補強する
	②	布着せ	壊れやすい部分に布を貼り付ける
		惣身地付け	炭化した木粉と生漆、米糊を混ぜたものを塗る
	③	地付けと研ぎ	粒子径の異なる鉱物粒子と生漆、米糊を混ぜたものを3回塗っては空研ぎする
塗り		地研ぎ	砥石で水研ぎをする
	④	中塗り	酸化鉄などを混ぜた中塗り漆を塗り乾燥させ、炭での研ぎを数回繰り返す
		上塗り	上質漆を塗る
加飾	⑤	呂色	炭研ぎと、生漆をすり込み磨く工程を繰り返し、つやを出す
		蒔絵、沈金など	塗りが終了後、様々な技法で表面に飾りをつける

る。そして、粒子径の異なる地の子と呼ばれる鉱物粒子（輪島塗では珪藻土を焼成粉碎した粉末が使用されている）と生漆、米糊を混ぜたものを3回塗っては空研ぎして下地をつくる。その後、砥石で水研ぎをして、塗りの工程に入る。塗りは、酸化鉄などを混ぜた漆を塗る中塗りと、上質漆を塗る上塗り、そして仕上げの呂色の工程からなる。この後、蒔絵や沈金などの加飾が施される場合もあるが、本実験で用いた漆器試料では、この工程は行われていない。このような工程から考えると、今回使用した漆器の漆層は、表1に示した①から⑤の、性質の異なる層からできていると考えられる。図7においてそれぞれの漆器で観察された5つの層と比較することにより、各層は表1に示した①から⑤の5つの工程の層に対応すると考えられる。しかしここで、表1の工程③や④、⑤では複数回漆が塗られているが、図7の像では検出されていない。これは、それぞれの工程内で使用される漆の混合物の成分がほぼ同一であるため、この工程内で作られた層の間では屈折率分布の違いが小さく、像に変化が生じなかったと考えられる。

次に、図7(c)の2007年製試料では各層の境界が比較的明瞭であるが、1958年製の(a)では曖昧になっている。これは年月が経過することにより、異なる層の成分が互いに拡散し、境界が不明瞭になっていることを示していると考えられる。さらに、図7(a)、(b)の①と②間では白抜き矢印で示す部分に数 μm の幅の黒線が観察できるが、(c)においては見られない。また、この線は、古い漆器ほど太くなっている。このような明瞭な黒線が観察されるということは、この部分において屈折率の変化が大きいことを

示している。この原因として、①と②の層の間に空気の層が存在することが考えられる。差分像においてこのような黒線が観察される境界部分では、ロッキングカーブのピークを越えるほどの大きな屈折が生じていることを示している。通常の物質間でこのような大きな屈折を生じる屈折率の変化は考えられず、黒線は物質の有無による屈折率の変化をとらえていると考えられる。このことは、年月の経過に伴い、漆層が木地から剥離し始めていることを示すと考えられる。この現象は、これまでに報告されておらず、光学写真でも観察できなかった。この手法により初めて検出された現象である。長年の木地層の吸湿乾燥による膨張収縮や、漆層の乾燥による変質等で境界部分に歪みが生じ続けたことが一因と思われるが、今回の結果からだけでは詳細な原因は判定できない。しかし、このことは今後、漆層の剥落の原因を探るうえで重要な情報になると思われる。

今回の実験では、制作年代の異なる3つの漆器を用いたが、保存条件の違いについては詳細に分かっていない。また使用した漆器の種類も異なるため、単純に制作年代の違いだけによる比較はできない。今後、できるだけ保存条件が近く、同一種類の漆器を用いて様々な制作年代の漆器についての観察を行うことにより、経年と漆層の剥離の程度の関係を、より定量的に評価できると考えられる。また、今回は試験的に薄片を作製し実験を行ったが、屈折コントラスト法に対するCTの応用は既にMaksimenkoらにより行われており¹⁹⁾、今後は非破壊での分析も可能である。

これまで漆器の表層部分は厚さが1mm以下と薄いことや、各漆層や木地がいずれも減弱率の近い有機物を主成分とすること等から、通常のX線の減弱を利用した観察による分析は行われてこなかった。一方、今回我々が使用した、非対称反射を利用した屈折コントラスト法は、漆器表層部分の成分の違いを区別できており、今後は漆器などの薄い表面層の分析を行う方法として、有用なツールになると考えられる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、貴重な輪島塗を提供してくださいました、輪島塗作家の箱瀬淳一氏に謹んで感謝の意を表します。また、実験に際し高度な技術を提供していただいた高エネルギー加速器研究機構の平野馨一氏、島根大学の山口苑子氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) Somenkov VA, Tklich AK, Shil'shtein SS: Refraction Contrastin X-Ray Introsocopy. Sov. Phys. Tech. Phys. 36: 1309-1311, 1991.
- 2) Atsushi Momose: Recent Advances in X-ray Phase Imaging. Jpn. J. Appl. Phys. 44: 6355-6367, 2005.
- 3) A. Momose, W. Yashiro, Y. Takeda, et al: Phase Tomography by X-ray Talbot Interferometry for Biological Imaging. Jpn. J. Appl. Phys. 45(6A): 5254-5262, 2006.
- 4) 森浩一, 関根紀夫, 佐藤斉, 他: 放射光X線を用いた屈折コントラストによる骨画像, 医学物理 22 (1) :13-20, 2002.
- 5) 大原弘, 本田凡, 石坂哲, 他: X線位相イメージングにおけるX線画像の鮮鋭性向上, KONICA MINOLTA TECHNOLOGY REPORT 1: 131-134, 2004.
- 6) 木戸一博, 巻渕千穂, 米山努, 他: タルボ・ロー干渉計によるX線画像技術, KONICA MINOLTA TECHNOLOGY REPORT 8: 82-85, 2011.
- 7) 安岡則武, 木原裕: 夢の光—放射光が拓く生命の神秘, 共立出版, pp 101-117, 2000.
- 8) T. J. Davis, D. Gao, T. E. Gureyev, et al: Phase-contrast imaging of weakly absorbing materials using hard X-rays. Nature 373(16): 595-598, 1995.
- 9) 水野 薫, 岡本博之, 梶原堅太郎, 他: X線屈折コントラスト法によるTiおよびTiAl合金中の水素化物の可視化, 軽金属 55(12): 678-681, 2005.
- 10) K. Mizuno, H. Okamoto, K. Kajiwarra, et al: Visualization of Hydride in Titanium and Titanium-Aluminide by Refraction-Enhanced X-ray Imaging Technique. Materials transactions 47(5): 1299-1302, 2006.
- 11) 四柳嘉章: 漆の文化史, 岩波新書, pp 2-8, 2009.
- 12) 北國新聞社編集局: 漆はジャパンである, 時鐘舎, pp 56-61, 2008.
- 13) 中里寿克: 産地別 すぐわかる うるし塗りの見わけ方, 東京美術, pp 10-21, 2000.
- 14) 松田権六: うるしの話, 岩波文庫, pp 179-217, 2001.
- 15) 三浦裕, 大和聖子, 中井泉, 他: 高エネルギー放射光蛍光X線分析法を用いた九谷, 伊万里古陶磁伝世品の産地推定に関する研究, 考古学と自然科学 46, 33-54, 2003.
- 16) 丸山士郎, 神庭信幸, 浅見龍介: 光得寺大日如来坐像のX線コンピュータ断層撮影 (CT) 調査報告, 東京国立博物館研究誌 621, 2-27, 2009.
- 17) 菊田星志: X線回折・散乱技術 上, 東京大学出版会, pp 126-138, 1992.
- 18) 岡本博之: 屈折コントラスト法のポテンシャル, 医用画像情報学会 29(3), 43-50, 2012.
- 19) Maksimenko A, Ando M, Sugiyama H et al: Possibility of the Computed Tomographic Reconstruction of Cracks from the X-ray Refraction Contrast. Jpn J Appl Phys 44, L633-L635, 2005.

Observation of the Japan ware by the X-ray diffraction-enhanced imaging method

Hiroyuki Okamoto, Kaoru Mizuno*

Abstract

X-ray diffraction-enhanced imaging (DEI) method is a powerful method for observation of light materials. The method has been successfully used, and is seeing excellent and rapid progress as a diagnostic tool in medicine and materials science. We used this technique for evaluation of Japan ware. In particular, an asymmetric reflection type analyzer was applied to the DEI method in order to enlarge refraction contrast image from layer of Urushi. The observation of the refracted image was performed at a vertical-wiggler beamline, BL-14B (precision X-ray optical station), at the Photon Factory in the High Energy Accelerator Research Organization (KFK) in Tsukuba, Japan. Monochromated X-ray of 30keV was irradiated to the specimen and diffracted by the asymmetric reflection type analyzer. The analyzer was adjusted to the asymmetric 440-diffraction condition. The angle between the crystal surface and reflecting plane was 10degrees. Images were stored on a CCD-camera. Specimens used in the present investigation were Japan wares manufactured at Wajima, Ishikawa preface in Japan. The wares were cut into 1mm thick slices for cross-sectional observation. In general, Japan ware was coated with Urushi, Japanese traditional lacquer, in many times. We confirmed that layers of Urushi on the Japan ware can be visualized using DEI method with a asymmetric type analyzer. And layer distortion of Urushi caused by about 50 years aging was observed. It is concluded that the X-ray diffraction-enhanced method with asymmetric analyzer is very powerful tools.